

Title:

WO132820A1: DETERGENTS OR CLEANING AGENTS

Country: WO World Intellectual Property Organization (WIPO)

Inventor(s): LANGE, Ilona, Nelly-Sachs-Strasse 9, 40764
Langenfeld, Germany DITZE, Alexander, Tönisstrasse 15, 40599
Düsseldorf, Germany GIES, Birgit, Zum Bräuhaus 24, 40764 Langenfeld,
Germany SOLDANSKI, Heinz-Dieter, Neckarstrasse 64, 45219 Essen,
Germany WENDT, Heike, Nosthoffenstrasse 25, 40589 Düsseldorf,
Germany NITSCH, Christian, Otto-Hahn-Strasse 185, 40591 Düsseldorf,
Germany HARDT, Thomas, Hauerstrasse 22, 44795 Bochum, Germany

Applicant/Assignee: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN, Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf, Germany

Issued/Filed Dates: May 10, 2001 / Oct. 21, 2000

Application Number: WO2000EP0010393

IPC Class: C11D 17/00; C11D 3/12;

ECLA Code: C11D17/00B2; C11D3/12C; C11D3/12G2D;

Priority Number(s): Oct. 30, 1999

DE1999019952383

Designated Countries: AU, BR, CA, CN, CZ, DZ, HU, ID, IL, IN,
JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA,

European patent: AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

Abstract: The invention relates to detergents or cleaning agents
that contain Surfactantes and optionally other conventional ingredients as
well as particles with a particle size of from 5 to 500 nm. The inventive
detergents or cleaning agents impart to the surface to be cleaned temporary
dirt-repellent properties.

A wash or a cleaning agent, the Surfactante concerns wash or cleaning S
means the available invention and. if necessary further usual constituents, a

means contains for the cleaning of hard surfaces, a clear detergent for the application both of machine cleaning of Table-ware as well as a textile detergent. Cleaning substrates, i.e. both of hard surfaces and of textiles-has both in the household and within the commercial area a great importance. On the one hand the wash or cleaning methods has hygienic reasons, often is also aesthetic reasons. The aesthetic reasons are in particular translucent or smooth surfaces of importance. Thus "

more to made dust glasses including windowpanes and also surfaces from porcelain lose at least their gloss. When observations in nature one stated the fact that surfaces of plant-dirt-deflecting characteristics possess since on this surface dirt particle lastingly cannot settle.

Such surfaces are able to clean themselves by rains or moved water. This effect is attributed in particular to those itself on the surface layers of wax present and to their surface texture. In the European patent EP 0772 514 after the plants form-self-cleaning surface is revealed by articles, which an artificial surface texture from collections and recesses indicates and is characterized by the fact that the distance between the collections within the range of 5 to 200pm and the height of the collections are situated at least within the range of 5 to 1 00 pm and the collections from hydrophobic polymers did not hydrophierten and durable materials exist and the collections by water or by water with Detergentsare.

The surfaces revealed while stationary of the technique indicate one permanently available surface with a defined structure. These surfaces are unsuitable in the area that wash or cleaning agent, since due to the multiplicity of the modification permanent to cleaning surfaces in the manufacturing process of these substrates would have to be already considered. The available invention was the basis the function to place to wash or cleaning agent-to order which is suitable, to change the substrate which can be cleaned temporarily in such a manner that temporary-dirt-deflecting characteristics are lent to the surface of the substrate which can be cleaned. Upper rapid the way was stated the fact that temporary-dirt-deflecting characteristics can be lent to a surface, if a means, that beside Surfactants contains further usual contents materials if necessary particles with a particle size from 5 to 500 nm are added Temporary modification of the surface in the sense of the available invention means that after some, in particular up to 4 wash or cleaning cycle-maintain the effect become can. The subject of the available invention is accordingly a wash or a cleaning agent, containing Surfactant and if necessary further usual contents materials, by the fact characterized that it contains particles with a

particle size from 5 to 500 nm. With that according to invention set particles it concerns itself preferably around water-insoluble or only few in water soluble particles, after wash relationship wise cleaning process temporarily on the substrate remaining which can be cleaned. These particles indicate according to invention a particle size from 5 to 500 nm, preferably from 5 to 250 nm. Because of the particle size this are also called nanoscale particles. Any insoluble solids can be used as particles, which are present in the size distribution mentioned. Example for suitable particles any precipitation silicic acids, aerogels, are Xerogele, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, boehmite ($\text{Al}(\text{OH})_3$, ZrO_2 , ZnO , CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 , TiN , hydroxyl apatite, Bentonite, Hectorite, $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$, SnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, AgAl_2O_4 , HfO_2 , brine, like $\text{SiO}_2\text{-SO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_2$ or $\text{TiO}_2\text{-SO}_2$, as well as any mixtures of the above.

The content of these nano-potash towards particles in the inventions in accordance with-eaten means should be so limited that the surface of the substrate which can be cleaned is sufficiently covered. Preferably contain the means 0.01 to 35 thread %, particularly prefer 0.01 bis 20 thread % and in particular at least 0.1 thread %, for example 0.5 to 10 thread %, that nano-potash towards particles, related to the finished means.

By the application nano-potash towards particles it is possible to strengthen the wettability clearly to uniting substrates. Often contact angle of 5 to 200 can be achieved", what means that a water or an oil drop spreads almost completely on the surface. This is favourable in particular therefore, since thereby even running of the liquid is ensured by the moistened substrate and arrears cannot to enrich themselves in the drops and form visible marks after drying. A further improvement can be achieved by the fact that the surface is modified nano-potash towards particle. This can take place for example via usual complexing agents, whereby the precipitation of approx. or mg salts prevent will can. These connections can be applied in such a quantity that they are contained in the finished means in quantities from 1 to 8 thread %, preferably from 3,0 to 6,0 Gew. % and in particular 4.0 to 5.0 thread %, related to the finished means. Whether likewise are it on the surface of the particles.

A preferential class of complexing agents are the Phosphonate. Among this-these connections rank in particular Organophosphonate such as beispielsweise -Hydroxyethan-1, 1 diphosphonsaeure (HEDP), Aminotri(methylenphosphonsaeure)(ATMP), Diethylentriamin.

penta(methylenphosphonsaeure) (DTPMP or DETPMP) as well as 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsaeure (PBS-am), which is used mostly in form of their ammonium ammonium- or alkali metal salts. The Phosphonate is applied in such a quantity on the surface of the particles that they are contained of 0.05 to 1.5 thread % and by 0.1 to 1.0 thread % in the finished means in quantity from 0.01 to 2.0 thread %, preferably in particular. Further materials can be used, the heavy metal complexes as complexing agents. Suitable heavy metal complexing agents are for example Ethylenediaminetetraessigsaeure (EDTA) or Nitrilotriessigsaeure (NTA) in form of the free acids or as alkali metal salts and derivatives of the leading as well as alkali metal salts of anionischen polyelektrolyten such as Polymaleaten and Polysulfonaten.

Further suitable complexing agents are low-molecular hydroxy acids like Citronensaeure, tartaric acid, apple acid, lactic acid or Glucosaeure or their salts, whereby Citronensaeure or sodium CIT advice are particularly preferential. The modification of the surface of the particles can for example through simple-mixes a suspension of the particles with the complexing agent to take place; this pull during mixing on the surface of the particles up. For the specialist it is obvious that not the entire quantity of complexing agents, which are to be trained into the means, on which nano-potash towards particles apply will must. It is also possible to direct-train these connections totally or partly. A further increase of the wettability can be achieved also by the addition of Hydrophilic solvents. Examples of such Hydrophilisierungsmittel are in ein- or multi-valued alcohols, Alkanolamine or Glycolether, if they are with water mixable. Preferably the Hydrophilisierungsmittel selected from ethanol, n or i-Propanol, Butanolen, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldiethylether, Ethylenglykoldipropylether, Ethylenglykolmonon-butylether, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldiethylether, propylene glycol methyl-, ethyl or propyl -propyl-ether, Dipropylenglykolmonomethyl or -ethylether, Di-isopropylenglykolmonomethyl or -ethylether, Methoxy-, Ethoxy or Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, propylene glycol t-butylether alcohols, in particular C1-C4-Alkanole, glycols, polyethylene glycols, preferably with a molecular weight between 100 and 100 000, in particular between 200 and 10 000, and Polyole, like Sorbitol and Mannitol, as well as at ambient temperature liquid polyethylene glycol, carbonic acid ester, Polyvinylalkohole, ethyl oxide propylene oxide block copolymers as well as any Gemischeder leading.

The inventions would gladly-eat means can in liquid to gel more foermiger or also in fixed form be present. If the means in liquid are present to gelfoermiger form, then it usually concerns aqueous preparing, which contain if necessary still further organic solvents as well as thickeners mixable with water. Among the solvents mixable-organic with water e.g. those rank connections specified above as Hydrophilc solvents. The production from liquid to gelfoermigen preparing can take place continuously or batch wise via simply mixing of the constituents, temperature if necessary increased. For adjustment the viscosity can a liquid invention would in accordance with-eat composition in or several system to be added. The viscosity of the compositions according to invention can be measured with usual standard methods (for example Brookfield Viskosimeter RVD-VII with 20 rpm und 20°C, spindle 3) and is preferably situated within the range of 100 to 5000 mPas. Preferential compositions have viscosities thick suitable from 200 to 4000 mPas, are usually polymere connections. These also Quell(ungs)mittel mentioned, usually organic high-molecular material, which absorb liquids, swell and finally in viscous genuine or colloids solutions turn into, originate from the groups of the natural polymers, that-modified natural polymers and the full-synthetic polymers.

From nature coming polymers, which find as thickener use, be for example agar, Carrageen, Tragant, rubber arabicum, Alginate, pektine, Polyosen, Guar flour, Johannis bread tree brotbaumkernmehl, strength, dextrine, Xanthan, Gelatineund Casein. Modified natural substances originate particularly from the group of that-modified strengths and Cellulosen; exemplarily here Carboxymethylcellulose and other cellulose celluloseether, Hydroxyethyl and - propylcellulose as well as Kernmeh more lether mentioned, are over outside can also Surfactantische thick be used, z. B. Alkylpolyglycoside, like C8 Alkylpolyglucosid (APG6 220, manufacturers: Cognis Germany GmbH); C12 Alkylpolyglucosid (APGO 600, manufacturers: Cognis Germany GmbH).

Among means available in fixed form e.g. powders, rank Kompaktate, like Granulateund molded article (tablets). The individual forms know procedures after from the status that technique admitted to be manufactured, as by spray drying, granulation and injecting

According to invention contained the Surfactante is preferably selected from nonionic, anionic amphoteric and kationischen Surfactants as well as their-any mixtures. The Surfactant is present preferably in a quantity from 0,1 to 50 thread %, preferably from 0,1 to 35 thread % and in particular from 0,1 to 25 thread %, related to the composition. As nonionic Surfactante preferably alkoxylierte, favourable wise ethoxylierte, are used in particular primary alcohols with preferably 8 to 18 c-atoms and on the average 1 to 12 mol ethylenoxid (EO) per mol alcohol, in those the alcohol remainder linear or preferentially in 2-position methyl-branch out to be can or. linear and methyl-branched remainders contained in the mixture can be present, as it usually in Oxoalkoholresten. In particular however Alkoholethoxylate with linear remainders from alcohols of native origin with 12 to 18 c-atoms, e.g. from Kokos -, are Palm, tallow fat or Oleylalkohol, and by schnittlich 2 to 8 EO per mol alcohol prefer Alcohol prefers. To preferred ethoxylierten alcohols belong for example to C₁₂ of alcohols with 3 EO to 7 EO, C₉ alcohol with 7 EO, C₁₃ of alcohols with 3 EO, 5 EO, 7 EO or 8 EO, C₁₂ of alcohols with 3 EO, 5 EO or 7 EO and mixtures from these, like mixtures from C₁₂₋₁₄-Alkohol with 3 EO and C₁₂ alcohol with 7 EO. The indicated Ethoxylierungsgradestellen statistical average values, which can be for a special product a whole or one-fractional number. Preferential Alkoholethoxylate points a restricted homologous distribution to (narrow rank of ethoxylates, NRE). additional to this nonionic Surfactante can also fattyalkohole with more than 12 EO use will. Examples for this are Taigfettalkohol with 14 EO 7 25 EO, 30 EO or 40 EO. also nonionic Surfactante, which contain EO@ and PO groups together in the molecule, applicable be-according to invention. Here block copolymers with EO PO Blockunitsbzw can. PO EO Blockunits to be used, in addition, EO PO EO copolymers or. PO EO PO copolymers. Of course also mixed alkoxylierte NioSurfactante is applicable, in which EO and PO units are not block-by-block but statistical. Such products are available by simultaneous effect of ethyl and propylene oxide on fatty alcohol.

Particularly nonionic Surfactant, which causes a good flow-holding back water on hard surfaces is the Fattyalkoholpolyethylenglycolether, preferred examples Fattyalkoholpolyethylen/polypropylenglycolether and can be if necessary-finalgroup-locked mix ago. Examples of Fattyalkoholpolyethylenglycolether are such with the formula $(1)R'O-(CH_2CHO)_n$, H (1)in of R' for linear or branched alkyl and/or alkenyl residue with 6 to 22, preferably 12 to 18 carbon atoms and n1 for numbers from 1 to 5 is. The materials mentioned represent well-known commercial

products. Typical examples of products of accumulation of being of on the average 2 or 4 mol ethylenoxid to technical C12/14-Kokosfattyalcohol (Dehydole LS-2 or LS-4, Cognis Germany GmbH) or accumulation product of on the average 4 mol ethylenoxid at C14/15-Oxoalkohole (Dobano 1045-4, company Shell). The products can indicate a conventional or also-restricted Homolgen distribution. By

Fattyalkoholpolyethylenipolypropylenglycolethern nonionic Surfactant of the formula (11) is to be understood, $H_3CR_{20}(CH_2CH_2O)_n(CH_2CH_2O)_mH$ (11)-in of R 2 for a linear or branched

alkyl and/or alkenyl residue with 6 to 22, preferably 12 to 18 carbon atoms, n for numbers of 1 to 0 and m for numbers from 1 to 4 is. Also these materials represent well-known commercial products. Typical examples are Ania gerungsprodukte of on the average 5 mol ethylenoxid and 4 Mol propylene oxide antechischen C12/14-Kokosfattyalkohol (Dehydole LS-54, Cognis Germany GmbH), oder 6,4 mol ethylenoxid and 1.2 mol propylene oxide to technical C10/14-Kokosfettalkohol (Dehydole LS-980, company Cognis Germany GmbH). Under Mischethern end groups are schlossene Fattyalkoholpolyglycolether with the formula (111) to understand $H_1CR_{30}(cCH_2cCH_2O)_r(cCH_2cCH_2O)_m-cR$ in the R3 for a linear or branched alkyl and/or alkenyl residue with 6 to 22, preferably 12 to 18 carbon atoms, n for numbers from 1 to 10, m for 0 or number of 1 to 4 and R4 for an alkyl residue with 1 to 4 carbon atoms or one benzyle-remainder-been. Typical examples are mix ago the formula (111), in R3 fuer a technical C, 21/14-Kokosalkylrest, n for 5 or 10, m for 0 and R4 for a Butylgruppe steht (Dehypon LS-54 or LS-104, Cognis Germany GmbH). The use of butyl butyl-bzw. benzyle-group-locked Mischethern is particularly preferential for application technology reasons.

By Hydroxyalkylpolyethylenglykolethern one understands connections with that-general formula (IV) ohk -uti- $CH-(OCH_2CH_2O)_n-OR$ (IV) in the R5 for hydrogen or a geradkettigen alkyl residue with 1 to 16 c-atoms, R6 for a geradkettigen or branched alkyl residue with 4 to 8 c-atoms, R7 for hydrogen or an alkyl residue with 1 to 16 c-atoms and n for a number from 7 to 30, under the condition that the total number of the c-atoms contained in R' and R7 amounts to 6 to 16. Additionally also Alkylglykoside of the general formula $RO(g)$, can be used in that R a primary geradkettigen or methyl-branched, in particular aliphatic remainder with 8 to 22, preferably 12 to 18 c-atoms, methyl-branched out to 2-position, meant and G the symbol are as further nonionic Surfactante, which is for a Glykoseeinheit with 5 or 6 c-atoms, preferably for glucose. The Oligomerisierungsgrad x,

which indicates the distribution of Monoglykosiden and Oligoglykosiden, is any number between 1 and 10; preferably x is with 1,2 to 1,4.

A further class of nonionic Surfactante, which in particular in fixed means use will, are alkoxylierte, preferably ethoxylierte or ethoxylierte and propoxylierte fatty acid alkyl esters, preferably with 1 to 4 carbon atoms in the alkyl chain. Also nonionic Surfactante of the type of the amine oxides, for example n-Kokosalkyl-n, n-di-methylaminoxid and n-Talgalkyl-n, n-dihydroxyethylaminoxid, and the Fettsaeureal kanolamide can be suitable. The quantity of these nonionic Surfactante amount to preferably no more than those of the ethoxylierten fettalkohole, in particular not more as half of it.

Further suitable Surfactante is Polyhydroxyfettsaeureamide of the formula $V, R_9R_8\text{-co-n-[Z]}$ (V) in of the RBCO for an aliphatic acyl radical with 6 to 22 carbon atoms, R_9 for hydrogen, an alkyl or hydroxyalkyl remainder with 1 to 4 carbon atoms and $[Z]$ for one linear or branched Polyhydroxyalkylrest with 3 to 10 carbon atoms and to 10 hydroxyl groups is. With the Polyhydroxyfettsaeureamiden it concerns 0 well-known materials, which by reductive Aminierung of a reducing sugar with ammonia, an alkyl amine or a Alkanolamin and following acylation with a fatty acid, a fatty acid alkyl ester or a fatty acid chloride receiving to usually become to be able. To the group of the Polyhydroxyfettsaeureamide also connections of the formula $VI, R_{10} \text{ or } R_{12}R_{11}\text{-co-n-[Z]}$ belong] to VI in of the Rlo for a linear or branched alkyl or alkenyl residue with 7 to 12 carbon atoms, a R_{11} for a linear, branched or cyclischen alkyl residue or an aryl residue with 2 to 8 carbon atoms and R_{12} for a linear, branched or cyclischen alkyl residue or an aryl residue or an Oxy alkyl residue with 1 to 8 carbon atoms are, whereby C_i alkyl or Phenylreste is preferential and $[Z]$ is] for a linear Polyhydroxyalkylrest, whose alkyl chain with at least two hydroxyl groups is substituted, or alkoxylierte, preferably ethoxylierte or propoxylierte Derivate of this remainder. $[Z]$ is preferably received by reductive Aminierung of a sugar, for example glucose, Fructose, maltose, lactose, Galactose, Mannose or Xylose. N-Alkoxy-n-Alkoxy-oder the n-Aryloxy-substituted connections can be transferred then for example after Lehreder international log-on WO-A-95/07331 by conversion along fatty acid mit Fettsaeuremethylestern to presence of an alkoxide as catalyst into the desired Polyhydroxyfettsaeureamide.

As anionic Surfactante for example such are sulfate-used of the type of the Sulfonate and. As Surfactante of the type of sulfone RK thereby C9 of alkylbenzenesulfonates, Olefinsulfonate, i.e. mixtures come from preferably alkene and Hydroxyalkansulfonaten as well as Disulfonaten, like one them for example from C12 mono monoolefinen with end end-oder interiorconstant double bond by Sulfonieren withgaseous sulfur trioxide and following alkaline or sour hydrolysis of the sulphonation products receive, into consideration. Suitably also Alkansulfonate are, those from C12 alkanes for example by Sulfochlorierung or Sulfoxidationwith following hydrolysis or. Are neutralization-won. Likewise are also the esters of a-Sulfofettsaeuren (Estersulfonate), e.g. methylester of the hydrogenated Kokos a-sulfonierten -, Palmkern or tallow-fatty acid-suitably. As Alk(en)ylsulfate the alkali and in particular are preferred sodium salts of the sulfuric acid half halbester of the C12-C18-Fettalkohole, for example from alcoholalcohol alcohol, tallow talgfettalkohol, Lauryl -, Myristyl -, Cetyl or Stearylalkohol or the C10-C20-0X0alkoholeund those half halbester of secondary alcohols of these chain lengths. Alk(en)ylsulfate of the chain length mentioned, which contain a synthetic geradkettigen alkyl residue manufactured on petrochemical base, are moreover-preferential.

Auswaschtechni interest are preferential the C12-C16-Alkylsulfate and C12-C15-Alkylsulfate as well as C14-C15-Alkylsulfate. Also 2,3-Alkylsulfate, which for example in accordance with den US patent specifications 3.234.258 or 5.075.041 is manufactured and as Handelsprodukteder Shell oil company under the name DANO will receive to be able, is suitable AnionSurfactante. Further suitable Anion Surfactante is sulfierte Fettsaeureglycerinester. Under Fettsaeureglycerinestern the mono are - to understand Di and tri esters as well as their mixtures how to the production by veresterung from a Monoglycerin with 1 to 3 mol Fettsaeureoder with the transesterification from Triglyceriden with 0,3 to 2 mol Glycerin will receivePreferred sulfierte fatty acid more glycerinester is thereby the Sulfierprodukte of satisfying fatty acids with 6 to 22 carbon atoms, for example the Capronsaeure, Caprylsaeure, Caprinsaeure, Myristinsaeure, Laurinsaeure, palmitic acid, stearic acid or Behensaeure. Also the sulfuric acid mono esters of the C7 of alcohols branched ethoxyliertengeradkettigen with 1 to 6 mol ethylenoxid or, like2-Methyl- verzweigte C9 of alcohols mitim average 3.5 Moi ethylenoxid (E0) or C12 of fettalkohole with 1 to 4 EO, are suitable. They are used in cleaning agents due to their high foam behavior only inrelativ small quantities, for example in quantities from 1 to 5 thread %.

Further suitable AnionSurfactante is also the salts of the alkylsulfobernsteinsaeure, those also as Sulfosuccinate or than Sulfobernsteinsaeureester to be defined and those mono esters and/or the diester of the Sulfobernsteinsaeure with alcohols, preferably fettalkoholen and in particular ethoxylierten fattyalkoholen to represent. Preferring 12 - Sulfosuccinate contain C8 of remainders or mixtures from these. In particular preferential Sulfosuccinate contains a remainder which is derived from ethoxylierten fattalkoholen, which regards nonionic Surfactante for itself represents (description see below). Are again Sulfosuccinate, whose prefers itselfremainder homologous distribution deriving restricted by ethoxylierten fattalkoholen with, particularly. Likewise it is also possible to use Alk(en)ylbernsteinsaeure along also 8 to 18 for carbon atoms in the Alk(en)ylkette or their salts.

As further anionische Surfactante are possible in particular soaps, those in particular in powdered means and with higher pH values to be used. Suitably saturated and unsaturated fatty acid soaps, like the salts of the Laurinsaeure, are Myristinsaeure, palmitic acid, stearic acid, hydrogenated Erucasaeure and Behensaeure as well as in particular from natural fatty acids, e.g. Kokos -, Palmkern -, olive oil of oderTaigfettsaeuren, derived soap mixtures.

The anionischen Surfactante including the soaps can be present in form their sodium -, potassium Potassium-oder ammonium salts as well as soluble salts of

organic Basen, like mono -, Di or tri ethanol amine. Preferably the anionischen Surfactante in form of their sodium or potassium salts is present, in particular in form of sodium salts. As further Surfactante so-called Gemini Surfactante is possible. By this werdenim general such connections understood, which possess two hydrophilic groups and two hydrophobe groups per molecule. These groups are usually separate by one-so-called " Spacer " from each other. This Spacer is usually a carbon chain, which should be long enough that the hydrophilic groups have a sufficient distance, so that they can act independently. Such Surfactante is characterised generally by an unusually small-critical Micellkonzentration and the ability to reduce the surface tension water-strongly. In exceptional cases however by the printout Gemini Surfactante not only dimer, but also trimer Surfactante are understood.

Suitable Gemini Surfactante is Hydroxymischether of dimer alcohol until and Trimeralkohol trichloroethylene sulfates for example

sulfated and - sulfatesulfate sulfates. - 13 - Locked dimere and trimere mix
ago are characterised in particular their Bi and multi-functionality. Thus the
call-locked Surfactante possesses good network characteristics and is foam-
poor thereby so that they are suitable in particular for the application in
machine wash or cleaning methods. To be used Gemini
polyhydroxyfettsaeureamide or Poly Polyhydroxyfettsaeureamide in
addition, can.

Examples of according to invention the kationischen Surfactante usable in
the means are in particular quaternary ammonium compounds. Preferentially
ammonium halides are such as alkyl tri methyl ammonium chloride,
Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylimethylammoniumchloride,
e.g. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltri methylammoniumchlorid,
Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid,
Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid and
Tricetylmethylammoniumchlorid. Further usable according to invention
cationic Surfactante represents the quaternized protein hydrolysates.
Likewise according to invention suitably kationische silicone oils are as for
example in the available products Q2-7224 (manufacturer: Dow
Corning; a stabilized Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929
emulsion (containing a hydroxyl amino modified silicone, which is
called also Amodimethicone), SM-2059 (manufacturer General Electric),
SLM-55067 (manufacturer: Wacker) as well as Abil, 8,-Quat 3270 and
3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; quaternary Polydimethylsiloxane,
Quaternium-80). Alkylamidoamine, in particular Fettsaeureamidoamine as
under the Bezeichnung Tego Amide S 18 available
Stearylamidopropyldimethylamin, are also suitable and are likewise
characterised by their good biological degradability. Likewise very well
biologically degradable quaternary ester connections, like that mentioned
"Esterquats", are like under the registered trade mark the Stepanox 0
refugees Methylhydroxyalkyldialkylalkylammoniummethosulfate. An
example of as kationisches Surfactant applicable a quaternary sugar
derivative place-placing that commercial product Glucoquat 100, in
accordance with CTFA nomenclature a Lauryl Methyl Gluceth-10
Hydroxypropyl Dimonium of chloride". -

14 In the wash and cleaning agent molded articles according to invention
can be contained all usually in wash and cleaning agents assigned stand
material, in particular zeolites, silicates, carbonates, organic Co-builder and -
where no-ecological prejudices against its application existence also the

phosphates. Suitable ones crystalline, layer foermige sodium silicates possess the general formula $\text{NaMSixO2X+1} \cdot \text{H2O}$, whereby M sodium or hydrogen means, x a number from 1,9 to 4 and y a number from 0 to 20 are and preferred values for x 2, 3 or 4 are.

Prefer-crystalline layer silicates of the indicated formula are such, in which M is for and x the values assumes 2 or 3. In particular both ss and 8-Sodiumdisilikate $\text{Na2Si2O5} \cdot \text{H2O}$ are preferential.

Also amorphous sodium silicates with a module Na20 are applicable: SiO2 by 1:2 bis 1:3,3, preferably from 1:2 to 1:2,8 and from 1:2 to 1:2,6, in particular are soft-solve-delayed and secondary wash characteristics indicate. Solve delay opposite conventional amorphous sodium silicates thereby Compounding, compacting/compression can have been caused or by over drying process on different-wise, for example by surface treatment. In the context of this invention by the term "amorphously" also "X-ray-amorphously" one understands. This means that the silicates with Roentgen diffraction experiments no sharp Roentgen reflex supplying, how they are typical for crystalline substances but if necessary in or several maxima of the strewn x-ray, which width of several degrees inheitendes diffraction sign ice indicate. It can lead however very probably even to particularly good Buildereigenschaften, if the silicate particles with electron diffraction experiments verwaschene or even sharp diffraction maximum supplying. This is to be interpreted in such a way that the products indicate micro-crystalline areas of the Groesse 10 to some hundreds rim, whereby values upto max. 50 rim and to-max in particular. 20 Nm are preferential. Compressed / kompaktierte amorphe silicates, compoundingierte amorphous silicates are in particular preferential and over-dried X-ray-amorphous silicates. Particularly the assigned fine-crystalline, synthetic and bound water containing zeolitist zeolite A and/or P. as zeolite P zeolite MAPO (Handelsprodukt der company Crosfield) is preferably preferred. Suitably however also zeolite is X as well as mixtures from A, X and/or P. As the further prefers assigned and particularly suitable zeolites are zeolites of the type of faujasite to be called. Together with the zeolites X and Y belongs that to mineral faujasite to the faujasite types within the group of zeolite structures 4, which is characterized by the double six-ring subunit D6R (comparisons Donald W. Breck. "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, page 92). Among the group of zeolite structures 4 still the minerals Chabazit and Gmelinit as well as the synthetic Zeolithe R (Chabazit type), S (Gmelinit type), L and ZK do not rank the two latter synthetic zeolites have mineral analogues beside the faujasite types mentioned. Zeolites of the Fauiasit type are composed of

ss-cages, which heiten tetrahedral over D6R Unterein are linked, whereby the ss-cages are arranged similarly the carbon atoms in the diamond. The three-dimensional network according to invention of the zeolites of the type of faujasite, used in the procedure, indicates pores of 2,2 and 7,4 Å, the elementary cell contains in addition 8 cavities with approx. 13 Å diameters and itself through the formula $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{1061} - 264 \text{ H}_2\text{O}]$ lets describe. The network of the Zeolith X contains thereby a cavity volume of approximately 50%, related to dendehydratisierten crystal, which the largest empty space of all well-known zeolites darstellt (Zeolith Y: approx. 48% cavity volume, faujasite: approx. 47% cavity volumes). (all data from: Donald W. Breck: "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, pages 145, 176, 177). In the context of the available invention the term zeolite of the type of faujasite indicates "all three zeolites, which form the faujasite sub-group of the group of zeolite structures 4. Beside the zeolite X thus according to invention also zeolite Y and faujasite as well as mixtures of these connections is applicable according to invention, whereby the pure zeolite X is preferential.

Also mixtures or Cokristallisate of zeolites of the type of faujasite with otherzeolites, which do not have to belong to the group of zeolite structures 4 mandatory, applicable be-according to invention, whereby the advantages of the procedure according to invention 16 particularly step interpret [ich to day, if at least 50 thread % of the zeolites are zeolite of the type of faujasite. The aluminium silicates, which are used in the procedure according to invention, are commercially available, and the methods to their representation are in Standardmonographien be wrote. Examples of commercially available zeolites of the x-type can be described by the following formulas. $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{1061}] \cdot x \text{ H}_2\text{O}$, $\text{KB}_{61}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{1061}] \cdot x \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Ca-Na} - x \text{ H}_2\text{O}$, $2[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{1061}] \cdot x \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_{22}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{1061}] \cdot x \text{ H}_2\text{O}$, in those x of values between 0 and 276 to assume can indicate and the porengroessen of 8,0 bis 824 Å. Commercially available and in the context of the available invention preferentially for example also a CO-Kristallisat from zeolite X and zeolite A (approx. 80 thread % Zeolith X) einsetzbar ist, which is driven out by the company CONDEA Augusta S.p.A. under the label name VEGOBOND AXO and by the formulas $\text{Na}_{20}(1-n)\text{K}_{20} \cdot \text{Al}_{203}(\text{SiO}_2)_{315} - 515 \text{ H}_2\text{O}$ described become can. The zeolite knows thereby both and stand material assigned in one-granular Compound, and for a type "Abpuderung" of the entire zuverpressenden mixture to be used, whereby both ways to incorporation of the zeolite are usually used into the Vorgemisch. Suitable

zeolites with one middle particle size of fewer than 10 μm (volume distribution;

Measuring method

17 Coulter Counter) up and contain preferably 18 to 22 thread %, in particular thread % at bound water of 20 to 22. Also an application that is of course generally admitted phosphates as Buildersubstanzen possible, if a such application from ecological will not reason-avoid should. Under the multiplicity of the commercially available phosphate credit the alkali metal phosphates under special preference of pentane atrium or.

entaPotassiumtriposphat (sodium or potassium tripolyphosphate) in the wash and cleaning agent industry the greatest importance. Alkali metal phosphates is thereby the summary name for the alkali metal (in particular sodium and potassium -) of salts of different phosphoric acids, with denenman Metaphosphorsaeuren (HPO_3), and Orthophosphorsaeure H_3P_4 beside-high-molecular representatives to differentiate can. The phosphates unite thereby several-predivide in itself: They work as alkali carriers, prevent lime linings on Maschinenteilen bzw. Lime incrustations in fabrics and contribute besides to the cleaning performance. g CM^{-3}

Sodiumdihydrogenphosphat, NaH_2P_4 , exists as dihydrate (density 1.91 melting point 60°) and as mono hydrate (density 2.04 gCM^{-3}). Both salts are white very powders easily soluble in water, those with heating the crystal water up lose and with 200°C into the weakly sour Diphosphat (Disodiumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_7$), higher temperature in

Sodiumtrimetaphosphat (Na_3P_9) and Maddreil salt (see down), ignore. NaH_2P_4 reacts sourly; it develops, if phosphoric acid with caustic soda solution is adjusted to a pH value of 4,5 and the maische is sprayed. Potassiumdihydrogenphosphat (primary or a basiges Potassiumphosphat, 3Potassiumbiphosphat, KDP), KH_2P_4 , is a white salt of the density 2.33 gcm^{-3} has a melting point 253° [decomposition under formation of potassium polyphosphate (KP_3)xi and is easily soluble in water. DIN atrium hydraulic gene phosphate (secondary sodium phosphate), Na_2HPO_4 , is a colorless, very easily water-soluble crystalline record. It exists water-free and with 2 mol (density 2.066 gCM^{-3} , loss of water with 95°), to 7 mol (density 1.68 gCM^{-3} , melting point 48° unterg CM^{-3} loss of 5 H_2O) and 12 mol water (density 1.52, melting point 35° under loss of 5 H_2O), becomes water-free at 1000° and changes with stronger heating up into the 18 Diphosphat Na_4P_7 . DIN atrium hydraulic gene phosphate is

indicator-manufactured by neutralization of phosphoric acid with soda solution using of phenolphthalein as. DiPotassiumhydrogenphosphat (secondary od. Two basiges Potassiumphosphat), K_2HPO_4 , is an amorphous, white salt, which is easily soluble in water. Tri sodium phosphate, tertiary sodium phosphate, Na_3PO_4 , are colorless crystals, those as Dodecahydrat a density of 1,62 gCM-3 and a melting point of 73-76°C (decomposition), as Decahydrat (according to 19-20% P20,5) a melting point of 1000°C and in water-free form (according to 39-40% P205) a density of 2,536 gcm-3 indicate. Tri sodium phosphate is easily solubly and will made by evaporation of a solution of exactly 1 mol DIN atrium phosphate and 1 MolNaOH in water under alkaline reaction. Tri triPotassiumphosphat (tertiary or dreibasiges Potassiumphosphat), K_3PO_4 , is a white, zerfliessliches, granular powder of the density 2.56 gCM-3, has a melting point of 13400 and is easily soluble in water with alkaline reaction. Esentsteht e.g. when heating up basic slag with coal and potassium sulfate. Despite the-higher price in the cleaning agents industry easy soluble, along-highly effective, Potassiumphosphate are connecting often preferred opposite appropriate sodium. Tetrasodiumdiphosphat (Sodiumpyrophosphat), $Na_4P_2O_7$, develops when heating up DIN atrium phosphate on $> 200^\circ$ or by transferring phosphoric acid with soda imstoichiometrischem relation and the solution by spraying drained. The Decahydrat komplexiert heavy metal record and Haertebildner and reduces therefore those-hardens the water. Potassiumdiphosphat (Potassiumpyrophosphat), $K_4P_2O_7$, existed in Formdes of tri hydrate and places a colorless, hygroscopic powder with the density 2.33 gCM-3dar, which aresoluble in water, whereby the pH value of the 1 %igen solution amounts to with 25 ' 1,0.4. From condensation of the NaH_2PO_4 or the KH_2PO_4 result high mol. Sodium and Potassiumphosphate, with which one cyclische representatives, thesodium or. Potassium metaphosphates and chain-shaped types, which sodium or Potassiumpotyphosphate can differentiate between. In particular for the latters a multiplicity of designations is used: Bloom or glow phosphates, Graham salt, Kurroi and Maddrell salt. All higher sodium and Potassiumphosphate are defined together as-condensed phosphates. The technically important pentane atrium triphosphate, $Na_5P_3O_{10}$ (sodium tripolyphosphate), is not water-free or with 6 H2O crystallizing, hygroscopic, white, water-soluble salt of the general formula $NaO-[P(O)(ONa)-O]_n-Na$ with $n=3$. In 100 g about 17 g, with 60 " approx. 20 g, loosen themselves water with 100 ' approximately 32 of gdes crystal water-free salt at room temperature; after two-hour heating of the solution up on 100, about 8% orthophosphate and 15%

Diphosphat result from hydrolysis. During the production of pentane atrium triphosphate phosphoric acid with soda solution or caustic soda solution is brought in stoichiometric relation to the reaction and the Lsg. through-sprays drained. Similarly as Graham salt and Sodiumdiphosphat pentane atrium triphosphate loosens many insoluble metal compounds (also calcium soaps etc.).

PentaPotassiumtriphosphat, K, 5p3010 (Potassiumtripotyphosphat), comes for example in Formeiner 50 thread % igen solution (> 23% P2053 25% K20) into the trade. The potassium polyphosphates find broad use in the wash and cleaning agent industry. Also sodium potassium tripolyphosphates continue to exist, yield in the context of the available invention are applicable likewise. These develop for example, if one hydrolyzes sodium tri metaphosphate with KOH. $(\text{NaPO}_3)_3 + 2 \text{ KOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{K}_2\text{P}_3\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$ this are applicable exactly according to invention like sodium tripolyphosphate, Katiumtripolyphosphat or mixtures from these two; also mixtures out sodium tripolyphosphate and sodium potassium tripolyphosphate or mixtures from potassium tripolyphosphate and sodium potassium tripolyphosphate or mixtures from sodium tripolyphosphate and potassium tripolyphosphate and SodiumPotassiumtripotyphosphat applicable be-according to invention. –

20 - As organic Cobuilder in particular

Polycarboxylate Polycarbonsaeuren, polymere Polycarboxylate, know asparagine acid, Polyacetale, dextrine, further organic Cobuilder (see below) in the wash and cleaning agent molded articles according to invention as well as Phosphonate to be used. This in the following described. Useful organic geruestsubstanzen are for example the Polycarbonsaeuren applicable in form of their sodium salts, whereby by Polycarbonsaeuren such carbonic acids are understood, which carry more than one acid function For example this Citronensaeure, adipic acid, is succinic acid, Glutarsaeure, apple acid, tartaric acid, maleic acid, fumaric acid, sugar acids, aminocarbonic acids, Nitrilotriessigsaeure (NTA), if a such application for ecological reasons not to complains of is, as well as mixtures from these. Preferential salts are the salts of the Polycarbonsaeuren such as Citronensaeure, adipic acid, succinic acid, Glutarsaeure, tartaric acid, sugar acids and mixtures from these. Also the acids actually can be used. The acids possess apart from their Builder effect typically also the characteristic of an acidifying component and serve thus also for adjustment a lower and milder pH value of wash wasch-oder cleaning agents. In

particular here Citronensäure, succinic acid, are Glutarsäure, adipic acid, to call Glukonsäure and any mixtures from these. As builder for polymers Polycarboxylate is suitable, this is for example the alkali metal salts of the Polyacrylic acid or the Polymethacrylic acid, for example such along a relative molecule mass from 500 to 70000 g/mol. With the mol masses indicated for polymers Polycarboxylate it concerns in this writing around weight-average mol masses the M_w of the respective acid form, those basically by means of gel permeation chromatography (GPC) determined itself, whereby a UV detector was used. The measurement took place thereby against an external standard, which supplies realistic molar weight values due to its structural relationship with the examined polymers. These specification clearly from the molar weight specification, with which polystyrene sulfone acids as standard 21 - to be used. The mol masses measured against polystyrene sulfone acids are usually clearly higher than the mol masses indicated in this writing. Suitable polymers are in particular Polyacrylate, which prefers one molecule mass from 2000 to 20000 g/mol indicates. Due to its superior solubility this group again the kurzketten Polyacrylate, which prefer-be indicates mol masses preferentially by 2000 bis 10000 g/mol, and particularly from 3000 to 5000 g/mol, can. Suitably further copolymers Polycarboxylate are, in particular such acrylic acid with Methacrylic acid and the acrylic acid or Methacrylsäure with maleic acid. When particularly been suitable copolymers of the acrylic acid with maleic acid proved, the 50 to 90 thread % acrylic acid and 50 to 10 thread % maleic acid contained. Their relative molecule mass, related to free acids, amounts to generally 2000 to 70000 g/mol, preferably 20000 to 50000 g/mol and in particular 30000 to 40000 g/mol.

(CO-)POLYMEREN

Polycarboxylate can either as powders or as aqueous be solution-used. The content of the means on (CO-)POLYMEREN Polycarboxylaten amounts to preferably 0.5 to 20 thread %, in particular 3 to 10 thread %. For the improvement of the water solubility the polymers know also Allylsulfonsäuren, like for example Allyloxybenzolsulfon acid and Methallylsulfon acid, as monomer containing. In particular preferentially also biologically degradable polymers from more are as two different monomer units, for example such, those than monomers of salts of the

acrylic acid and the maleic acid as well as Vinylalkohol or derivative derivatives or than monomers the salts of the acrylic acid and the 2-Alkylallylsulfonsäure as well as sugar derivative containing. Further preferential copolymers are such, which preferably indicate Acrolein and of acrylic acid/acrylic acid salts or Acrolein and vinyl acetate as monomers. - 22 - Likewise polymere Aminodicarbon acids as further preferential substances, to call whose salts or their forerunner substances, is. Are particularly preferential Polyasparagin acids or their salts and derivatives. Further suitable substances are Polyacetale, which yield by conversion of dialdehyden with polyole carbonic acids, 5 to 7 c-atoms and at least 3 hydroxyl groups indicate, to be received can. Preferential Polyacetale will out dialdehyden such as Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd as well as their Mixtures and from polyole carbonic acids such as Gluconsäure and/or Glucoheptonsäure receive.

Further suitable organic Buildersubstanzen is dextrine, for example Oligomere bzw. Polymere one of coal hydrates, which by partial hydrolysis of strengths receive will can. The hydrolysis can be executed after usual, for example acid or enzymkatalysierten procedures. Preferably it concerns hydrolysis products with middle mol masses within the range of 400 to 500000 g/mol. A polysaccharid with an Dextrose equivalent (DE) is within the range of 0,5 to 40, in particular from 2 to 30, whereby DE a common measure for those-reducing effect of a polysaccharids compared with Dextrose, a DE of 100 yields possesses, is preferential. Both Maltodextrine with a DE between 3 and 20 and of drying glucose syrups with a DE between 20 and 37 and so called Gelbdextrine and Weissdextrine with higher mol masses are useful within the range of 2000 bis 30000 g/mol. With the derivatives of such dextrine oxidized it concerns around their conversion products with oxidizing agents, yields themselves in the position is to oxidize at least one alcohol function of the Saccharid rings for carbonic acid function. A product oxidized at C6 of the Saccharid rings can be particularly favourable. Also Oxydisuccinate and other derivatives of Disuccinaten, preferably Ethylendiamindisuccinat, are further suitable Cobuilder. Ethylendiamin n, N'-disuccinat (EDDS) preferentially used in form its sodium or. Further preferentially also Glycerindisuccinate and Glycerintrisuccinate are in this connection. Suitable quantities required are in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen formulations about 3 to 15 thread %. - 23 - Further useful organic Cobuilder is for example acetylating hydroxy acids or their salts, which can if necessary in actonform vorliegen

and yield at least 4 carbon atoms and at least one hydroxy group as well as max. two groups of acids contained. The Phosphonate represents a further substance class with Cobuildereigenschaften. It concerns itself here to a large extent around the same connections, which already above specify will, as Hydroxyalkan or. Aminoalkanphosphonate. Under is the 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) Hydroxyalkan phosphonaten of special importance as Cobuilder. It is preferably used as sodium salt, whereby those Disodium salt reacts neutrally and the Tetrasodiumsalz alkalinely (pH 9).

As Aminoalkan phosphonate Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP) preferably come, Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) as well as their higher homologous one in question. They become preferably in form of neutrally reacting sodium salts, e.g. as hexane atrium salt of the EDTMP or as Hepta and Octa sodium salt of the DTPMP, assigned. As builder thereby from the class of the Phosphonate prefers HEDIP used. The Aminoalkanphosphonate possesses besides is able.

Accordingly it, in particular if Mittelauch bleaches contains, knows preferentially its, Aminoalkanphosphonate, using in particular DTPMP, beginning or mixtures from the Phosphonaten mentioned. Beyond that can all connections, which are able to train complexes with alkaline-earth ions when Cobuilder are used.

Further the means according to invention can indicate all usually in wash and cleaning agents contained substances, like enzymes, bleach, bleachingactivators, having a horror inhibitors, antifoaming agents, inorganic salts, solvent, pH control agent, odoriferous substances, perfume carrier, fluorescence means, coloring materials, Hydrotape, silicone oils, Soil release connections, optical brighteners, having a horror inhibitors, intake those, Knitterschutzmittel, ink transfer inhibitors, antimicrobial active substances, Germizide, fungicides, Antioxidantien, corrosion inhibitors, Antistatika, handle aid, Phobier and impregnating agents, pouring and sliding fixed means, UV absorber or their mixtures.

24 - As enzymes usable in the means such from the class of the oxidasen, Proteasen, lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Xylanasen and Peroxidasen as well as their mixtures come into question, for example Proteasenwie BLAPO, Optimaseg), Opticlean(D, Maxacal@, Maxapem(D, Aicalaseue, Esperase @ and/or Savinase@,

Amylasen such as Termamyl®, Amylase LT(D), Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect (D 0xAm, lipasen such as Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® and/or Lipozym®, Cellulasen such as Celluzyme® and/or Carezyme®. Particularly suitably be out mushrooms or bacteria, like *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas* of pseudoalcaligenes or *Pseudomonas cepacia* won enzymatic active substances. The enzymes used if necessary can, as for example in the European patent specification EP 0,564 470 der in the international patent applications WHERE 94/23005 described, at carrier materials adsorbed and/or in cladding substances be embedded, in order to protect it from premature inactivating. They are in the Surfactantmischungen according to invention preferably contained in quantities up to 10 thread %, in particular from 0,2 thread % to 2 thread %, whereby particularly preferentially against oxidative reduction stabilized enzymes.

Under as bleaches serving, in water H₂O₂ the supplying connections the Sodiumperborattetrahydrat, sodium perborate mono hydrate and sodium percarbonate-special meaning. Further useful bleaches are for example supplying Persulfate und of mixing salts with Persulfaten, like under the concerning designation the CAROAT Oerhaeltlichen of salts, Peroxypyrophosphate, CIT advice by hydrates as well as H₂O₂ by-sour-salt or Persaeuren, like Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazela-insaeure, Diperdodecandisaeure or Phthaliminopersaeuren such as Phthaliminopercapronsaeure. Preferably organic Persaeuren, alkali perborate is preferably used and/or alkali percarbonates, in quantities of 0, 1 to 40 thread %, 3 to 30 thread %, in particular 5 to 25 thread %. In order to be in particular achieved, ability bleaching activators in the wash and cleaning agent molded article be trained when washing at temperatures by 60 °C and among them, and during that laundry pretreatment an improved bleaching effect. As bleaching activators connections, which under Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsaeuren with preferably 1 to 10 c-atoms, in particular 2 to 4 c-atoms, and-blaze if necessary substituted Perbenzoesaure result in, can be used. Substances, which and/or n-acyl groups c-atomic number that-mentioned and/or substituted Benzoylgruppen carry, are suitable 0 if necessary. f several times acylierte alkyl diamines are preferential, in particular Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, in particular 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glycolurile, in particular 1,3,4,6-Tetraacetyl-glycoluril (TAGU), n-Acylimide, in particular

n-Nonanoyl succinimid (NOSI), acylierte Phenoisulfonate, in particular n-Nonanoyl or Isononanoyloxybenzolsulfonat (n or. ISO NOBS), acylierte hydroxy acids, as Triethyl o acetylcitrat (TEOC), carbonic acid anhydrides, in particular phthalic anhydride, isosuccinic anhydride and/or succinic acid anhydride, carbonic acid amides, like n-Methyldiacetamid, Glycolid, acyliertemehrwertige alcohols, in particular tri monacetin, Ethylenglycoldiacetat, Isopropenylacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran and from the German patent applications the DE 196 16 693 and DE 196 16 767 well-known Enolester as well as acetylated Sorbitol and Mannitol or of them in the European patent application EP 0,525,239 described mixtures (SORMAN), acylierte sugar derivatives, in particular Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose and Octaacetylactosesowie acetylated, if necessary Walkyliertes Glucamin or Gluconotacton, Triazol bzw. Triazol derivate and/or teilchenfoermige Caprolactame and/or Caprolactam derivate, prefer Wacylierte of lactams, for example n-Benzoylcaprolactam and n-Acetylcaprolactam, which admit WO-a-94/27970, WO-a-94/28102, WO-a-94/28103, WO-a-95/00626, WO-a-95/14759 and WO-a-95/17498 from the international patent applications are

From of the German Patentanmeldung DE-A-1 96 16 769 hydrophilically substituted ecyl acetals and the ecyl lactams described in the German patent log-on DE-a-1 96 16 770 as well as the international patent application WO-a-95/14075 admitted are likewise preferentially used. Also those out the German patent application DE-a-44 43,177 well-known combination-conventional bleaching activators can be used. Likewise Nitril derivate wie Cyanopyridine, Nitrilquats, z. B. can. N-Alkyammoniumacetonitrile, and/or cyanamide derivatives to be used. Preferential bleaching activators are sodium (octanoyloxy) benzolsulfonat, n-Nonanoyl or Isononanoyloxybenzolsulfonat (n or. ISO NOBS), Undecenoyloxybenzotsulfonat (UDOBS), sodium dodecanoyloxybenzolsulfonat (DOBS), Decanoyloxybenzoesaeure (DOBA, OBC 10) und/oder Dodecanoyloxybenzolsulfonat (OBS 12), as well as n-Methylmorpholinum-acetonitrile 26 -(mma). Such bleaching activators are in the usual quantity range from 0,01 bis 20 thread %, preferably in quantities of 0,1 to 15 thread %, in particular 1 thread % bis 10 thread %, related to which, contain entire composition. Additionally to the conventional bleaching activators or in their place also-so-called bleaching catalysts can be contained. With these materials it concerns bleach-strengthening transition metal salts or transition metal

complexes like for example Mri -, Fe -, CO -, Ru - or Mo-Salenkomplexe or carbonylkomplexe. Also Mri -, Fe -, CO -, Ru -, Mo -, Ti -, v and cu complexes with Whaltigen Tripod ligands as well as CO -, Fe -, cu and Ru-Amminkomplexe are as bleaching catalysts to be suitable, such connections be preferentially used, which are in the DE 197 09 284 Albeschrieben.

The wash and cleaning agents according to invention are suitable both for clean of hard surfaces including table-ware as well as for washing textiles.

**A further the subject of the available invention is accordingly a means for cleaning hard surfaces, containing Surfactante and particles with a particle size from 5 to 500 Nm. Clean of hard surfaces in the sense of the available invention include cleaning all in the household and in the commercial area occurring surface including floors, winding and cabinet surfaces as well as windows. Likewise also that is cleaning table-ware with enclosure. Among the cleaning process also steps to pre and subsequent treatment rank, like a rinsing procedure.

In a preferential execution form contains a means according to invention to-clean of hard surfaces 0.1 to 20 thread % particles with a particle size from 5 to 500 Nm, 3 to 45 thread % Surfactante, up to 10 thread % organic solvent (Hydrophilierungsmittel), if necessary complexing agent and water. In a particularly preferred execution form a means contains for cleaning of-hard surfaces, in particular for cleaning glass, 0.1 to 20 thread % particles of along one particle size from 5 to 500 Nm, up to 20 thread % water-soluble organic of solvents, preferably ethanol or Propanol, to 10 thread % to organic solvents, preferably Glykolether, 0.1 to 3 thread % nonionic Surfactante, 0.1 bisGew. % anionische Surfactante, up to 2 thread % alkalization means, preferably ammonia or amines, if necessary odoriferous substances and water.

Still another further the subject of the available invention is accordingly a textile detergent, containing Surfactante and Partikei with a particle size from 5 to 500 Nm. The textile detergents can be used as a function of its special prescription to laundry pretreatment, for washing and for subsequent treatment, i.e. as softener etc

In a preferential execution form a textile detergent according to invention, which is present in fixed form, contains of 0.1 to 35 thread % particles with

a particle size from 5 to 500 Nm, 2.5 thread % to 20 thread % anionic Surfactant, 1 thread % to 20 thread % nonionics Surfactant, 30 thread % to 55 thread % water-insoluble inorganic builder, up to 25 thread %, in particular 1 thread % to 15 thread % bleaches, up to 8Gew. %, in particular 0.5 thread % to 6 thread % bleaching activator and up to 20 thread %, in particular 0.1 thread % to 15 thread % inorganic salts, especially, - sulfate and/or - silicate, as well as up to 2 thread %, Aikalicarbo nat in particular 0.4 thread % to 1,2Gew. % enzyme. In a preferential execution form a textile detergent according to invention, which is present in liquid form, contains of 0.1 to 32 thread % particles with a particle size from 5 to 500 Nm, up to 15 thread %, in particular 3 thread % to 10 thread % anionische Ten side, up to 15 thread %, in particular 3 thread % to 10 thread % nonionic Surfactante, up to 18 thread %, in particular 4 thread % to 16 thread % soap, 0.5 thread %, to 20Gew. % water-soluble organic builder, up to 20 thread %, in particular 0.1 thread % to 5 thread % water-insoluble inorganic builder, and up to 60 thread %, in particular 10 thread % to 50 thread % water and/or water-mixable solvent, enzyme as well as up to 10 thread %, in particular 0,01thread %

- 28

examples

example 1: Glass cleaning RA. Formulations of glass cleaner with in table 1 the represented were manufactured by mixing the individual constituents.

Test. A. Handling of the windowpane the formulations were reamed on a windowpane and sprayed with waste water (dispersion from water and a standard carpet dirt). The test wurd eim comparison with an untreated windowpane and a formulation without nano-particles executed. Result. The surface treated with nano-particles showed an evenly running waste water film. On the untreated surface large drops formed, for up that with the glass cleaner polished surface remaining likewise drops. After that-dried the three windowpanes were again compared. On with nano-particle-treated surface no pollution showed up, while one could clear dirt arrears on the other surfaces as drop-shaped marks.

B. Blue testtest blue test.

Industrial water was dyed with blue and up as in A prepares windowpanes appliziert. The results are shown in table 2.

Table 1 Beispiel composition 1 thread % 1 2 3 4 5

6 Ethanol 395,315 3P5 395,315,315

Ethylenglykolmonopropylether 0905 0105 0t05 0t05 0905

0,0Älkylpolyglucosid (APG 220v) C12 Fettalkoholethersulfat 013

0t3 09 1 0t3 093 07Ämmoniak -- 0t2 -- -- -- -- odoriferous substance oil 09 1

011,071,011 oil along lactic acid mod. Boehmite -- 099 1 to -- Hectorit -- -- 216

-- Silicium(IV) oxide Sol ' (aqueous, approx. -- 5121 o%) Alumium Sol (aqueous, approx. 8%) -- Titan(IV) Sol (aqueous, approx. 13 %) -- Glycerin 212 -- 398 Polyvinylalkohol -- 210 -- -- Citronensäure -- 510 Glucose -- sorbit -- -- 1

-Hydroxyethan-1, 1 diphosphonsäure -- -- -- -- 09 1 011 water ad 100 ad 100 ad 100 ad 100 ad 100 ad 100 30 c.

Antifogging test one as in A with the formulation according to invention treated glass surface and one untreated glass surface were held over water vapour. The results are shown in table 2. Table 2 example test method 1 2 3 4 5 6 7 8 blue test test blue test 3 3 1 2 1 2 2 2 Antifogging test

6 6 1 1 1 1 valuation criteria. Blue test test blue test and long term test. closed water film without edge-escape-closed water film with more easily no hydrophilic IE effect Antifogging Teskein fitting that the disk-perfect fitting of the disks the test results that with the blue test blue test on erfindungsgemäss the treated windowpanes a closed water film on the surface formed, during with datum locators (examples 1 and 2) apart from one-pronounced edge escape also a drop sample shows to detect was. With the Antifogging test no fitting the windowpane showed itself compared with the untreated glass plate

Altogether the formulations according to invention, which contain particles with one particle size from 5 to 500 Nm, show better wetting characteristics as formulations of those without such particles. —

31 patent claims

1. wash or cleaning agents containing Surfactant and if necessary far-usual contents materials, by the fact characterized that it contains particles with one particle size from 5 to 500 nm.
2. Wash or cleaning agents according to requirement 1, by it characterized, that those particle a particle size from 5 to 250 nm indicate.

3. Wash or cleaning agent after one of the requirements 1 or 2, thus that the Particle is selected from any precipitation silicic acids, aero gels, Xerogelen, $Mg(OH)_2$, boehmite ($Al(O)OH$, ZrO_2 , ZnO , CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 , TiN , hydroxyl apatite, Bentonite, Hectorite, $SiO_2.CeO_2$, SnO_2 , $In_2O_3.SnO_2$, $NgAl_2O_4$, HfO_2 , brines, like SiO_2 brines, Al_2O_3 -Sols or TiO_2 -Sols, as well as mixtures of the above

4. Wash or cleaning agent after one of the requirements 1 to 3, thus that the means contain 0.01 to 35 thread % of the particles, related to that-finished means.

5. Wash or cleaning agent after one of the requirements 1 to 4, thus that the surfaces of the particles are modified with complexing agents selected from the Phosphonates, like 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsaeure, Aminotri(methylenphosphonsaeure), Diethylentriamin penta (methylenphosphonsaeure) as well as 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsaeure (PBS-am), which mostly in are form of their ammonium or alkali metal salts present heavy metal complexing agents, like Ethylendiamintetraessigsaeure or Nitrilotriessigsaeure in form of the free acids or as Alkalimetalsalze, their derivatives, Alkalimetalsalzen of anionischen polyelektrolyten such as Polymaleatenund Polysulfonaten, as well as low-molecular hydroxy acids, like Citronensaeure, tartaric acid, apple acid, lactic acid or Gluconsaeure or their salts.

6. Wash or cleaning agent after one of the requirements 1 to 5, thus that it contains Hydrophilic solvent selected from the group out ethanol, n or i-Propanol, Butanolen, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono n more butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, propylene glycol methyl -,ethyl or propyl -propyl-ether, Dipropylenglykolmonomethyl or -ethylether, Di-isopropylenglykolmonomethyl or -ethylether, Methoxy -, Ethoxy or Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy propanol, 3-Methyl methoxybutanol, propylene glycol t butylether alcohols, in particular C1-C4-Alkanole, glycols and Polyole as well as at ambient temperature liquid Polyethylengiykol, carbonic acid ester and-any mixtures of the above.

7. Wash or cleaning agent after one of the requirements 1 to 6, thus that they are present in liquid to more gel foermiger or in fixed form, in particular as powders or Kompaktate, like tablets.

8. Wash or cleaning agent after one of the requirements 1 to 7, thus that the

Surfactant is selected from the nonionic, anionic, amphoteric and cationic Surfactants as well as their any mixtures.

9. Wash or cleaning agent after one of the requirements 1 to 8, thus that stand materials are contained of phosphates selected from the group of the zeolites, silicates, carbonates, organic builder and Cobuilder and.

10. Wash or cleaning agent after one of the requirements 1 to 9, thus that enzymes, bleach, bleaching activators, having a horror inhibitors, antifoaming agents, inorganic salts, solvent, pH control agent, odoriferous substances, perfume carrier, fluorescence means, coloring materials, Hydrotone, silicone oils, Soil release connections, optical brighteners, having a horror inhibitors, intake those, Knitterschutzmittel, ink transfer inhibitors, antimicrobial active substances, Germicide, fungicides, Antioxidantien, - 33 Corrosion inhibitors, Antistatika, handle aids, Phobier and Imprägnierungsmittel, pouring and sliding fixed means, UV absorber or their mixtures are contained.

11. Means for cleaning hard surfaces, containing Surfactant and particles of along one particle size from 5 to 500 Nm. 12. Textile detergent, containing Surfactant and particles with a particle size of 5 to 500 Nm.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Mai 2001 (10.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/32820 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/00,
3/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10393

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Oktober 2000 (21.10.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 52 383.5 30. Oktober 1999 (30.10.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANGE, Ilona
[DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 9, 40764 Langenfeld (DE).
DITZE, Alexander [DE/DE]; Tönisstrasse 15, 40599
Düsseldorf (DE). GIES, Birgit [DE/DE]; Zum Bräuhaus

24, 40764 Langenfeld (DE). SOLDANSKI, Heinz-Dieter
[DE/DE]; Neckarstrasse 64, 45219 Essen (DE). WENDT,
Heike [DE/DE]; Nosthoffenstrasse 25, 40589 Düsseldorf
(DE). NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse
185, 40591 Düsseldorf (DE). HARDT, Thomas [DE/DE];
Hauerstrasse 22, 44795 Bochum (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ,
DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK,
TR, UA, US, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DETERGENTS OR CLEANING AGENTS

(54) Bezeichnung: WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to detergents or cleaning agents that contain tensides and optionally other conventional ingredients as well as particles with a particle size of from 5 to 500 nm. The inventive detergents or cleaning agents impart to the surface to be cleaned temporary dirt-repellent properties.

(57) Zusammenfassung: Wasch- oder Reinigungsmittel, die Tenside und gegebenenfalls weitere übliche Inhaltsstoffe sowie Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm enthalten, verleihen einer zu reinigenden Oberfläche temporär schmutzabweisende Eigenschaften.

WO 01/32820 A1

Wasch- oder Reinigungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wasch- oder Reinigungsmittel, das Tenside und gegebenenfalls weitere übliche Bestandteile enthält, ein Mittel zur Reinigung von harten Oberflächen, ein Klarspülmittel zum Einsatz bei der maschinellen Reinigung von Geschirr sowie ein Textilwaschmittel.

Das Reinigen von Substraten, d.h. sowohl von harten Oberflächen als auch von Textilien hat sowohl im Haushalt als auch im gewerblichen Bereich eine große Bedeutung. Zum einen haben die Wasch- oder Reinigungsverfahren hygienische Gründe, vielfach sind es auch ästhetische Gründe. Die ästhetischen Gründe sind insbesondere bei lichtdurchlässigen oder glatten Oberflächen von Bedeutung. So verlieren „angestaubte“ Gläser einschließlich Fensterscheiben und auch Oberflächen aus Porzellan zumindest teilweise ihren Glanz.

Bei Beobachtungen in der Natur hat man festgestellt, daß Oberflächen von Pflanzen schmutzabweisende Eigenschaften besitzen, da sich auf diesen Oberflächen Schmutzpartikel nicht nachhaltig ablagern können. Derartige Oberflächen sind dazu in der Lage, sich durch Regen oder bewegtes Wasser zu reinigen. Diese Wirkung wird auf die sich auf der Oberfläche befindlichen Wachsschichten und insbesondere auf deren Oberflächenstruktur zurückgeführt.

Im europäischen Patent EP 0772 514 wird eine den Pflanzen nachgebildete selbstreinigende Oberfläche von Gegenständen offenbart, die eine künstliche Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen aufweist und dadurch gekennzeichnet ist, daß der Abstand zwischen den Erhebungen im Bereich von 5 bis 200 µm und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 5 bis 100 µm liegen und mindestens die Erhebungen aus hydrophoben Polymeren und haltbar hydrophilierten Materialien bestehen und die Erhebungen nicht durch Wasser oder durch Wasser mit Detergentien ablösbar sind.

Die im Stand der Technik offenbarten Oberflächen weisen eine permanent vorliegende Oberfläche mit einer definierten Struktur auf. Diese Oberflächen sind im Bereich der

Wasch- oder Reinigungsmittel ungeeignet, da aufgrund der Vielzahl der zu reinigenden Oberflächen eine permanente Veränderung bereits im Herstellungsverfahren dieser Substrate berücksichtigt werden müßte.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Wasch- oder Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen, das geeignet ist, das zu reinigende Substrat temporär derart zu verändern, daß der Oberfläche des zu reinigenden Substrats temporär schmutzabweisende Eigenschaften verliehen werden.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß einer Oberfläche temporär schmutzabweisende Eigenschaften verliehen werden können, wenn einem Mittel, das neben Tensiden gegebenenfalls weitere übliche Inhaltsstoffe enthält, Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm zugesetzt werden.

Temporäre Veränderung der Oberfläche im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß die Wirkung nach einigen, insbesondere bis zu 4 Wasch- oder Reinigungszyklen aufrechterhalten werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend Tenside und gegebenenfalls weitere übliche Inhaltsstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß es Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm enthält.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Partikeln handelt es sich vorzugsweise um wasserunlösliche bzw. nur wenig in Wasser lösliche Partikel, die nach dem Waschbeziehungsweise Reinigungsvorgang vorübergehend auf dem zu reinigenden Substrat verbleiben. Diese Partikel weisen erfindungsgemäß eine Teilchengröße von 5 bis 500 nm, vorzugsweise von 5 bis 250 nm, auf. Wegen der Teilchengröße werden diese Partikel auch als nanoskalige Partikel bezeichnet. Es können als Partikel beliebige unlösliche Feststoffe eingesetzt werden, die in der genannten Größenverteilung vorliegen. Beispiele für geeignete Partikel sind beliebige Fällungskieselsäuren, Aerogele, Xerogele, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Böhmit ($\text{Al}(\text{O})\text{OH}$), ZrO_2 , ZnO , CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 , TiN , Hydroxylapatit, Bentonite, Hektorit, $\text{SiO}_2\cdot\text{CeO}_2$, SnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{SnO}_2$, NgAl_2O_4 , HfO_2 , Sole, wie SiO_2 -Sole, Al_2O_3 -Sole oder TiO_2 -Sole, sowie beliebigen Gemischen der voranstehenden.

Der Gehalt dieser nanoskaligen Partikel in den erfindungsgemäßen Mitteln sollte so bemessen sein, daß die Oberfläche des zu reinigenden Substrats ausreichend bedeckt ist. Vorzugsweise enthalten die Mittel 0,01 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 20 Gew.-% und insbesondere mindestens 0,1 Gew.-%, beispielsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, der nanoskaligen Partikel, bezogen auf das fertige Mittel.

Durch den Einsatz der nanoskaligen Partikel ist es möglich, die Benetzbarkeit der zu reinigenden Substrate deutlich zu verstärken. Es lassen sich vielfach Kontaktwinkel von 5° bis 20° erreichen, was bedeutet, daß ein Wasser- oder Öltropfen fast vollständig auf der Oberfläche spreitet.

Dies ist insbesondere deshalb vorteilhaft, da dadurch ein gleichmäßiges Abfließen der Flüssigkeit vom benetzten Substrat gewährleistet ist und Rückstände sich nicht in den Tropfen anreichern können und nach dem Trocknen sichtbare Flecken bilden.

Eine weitere Verbesserung kann dadurch erreicht werden, daß die Oberfläche des nanoskaligen Partikels modifiziert wird. Dies kann beispielsweise durch übliche Komplexbildner erfolgen, wodurch die Ausfällung von Ca- bzw. Mg-Salzen verhindert werden kann. Diese Verbindungen können in einer solchen Menge aufgebracht werden, daß sie im fertigen Mittel in Mengen von 1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise von 3,0 bis 6,0 Gew.-% und insbesondere 4,0 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, enthalten sind. Üblicherweise befinden sie sich auf der Oberfläche der Partikel.

Eine bevorzugte Klasse von Komplexbildnern sind die Phosphonate. Zu diesen bevorzugten Verbindungen zählen insbesondere Organophosphonate wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) (DTPMP bzw. DETPMP) sowie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBS-AM), die zumeist in Form ihrer Ammonium- oder Alkalimetallsalze eingesetzt werden. Die Phosphonate werden in einer solchen Menge auf die Oberfläche der Partikel aufgebracht, daß sie im fertigen Mittel in Mengen von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 1,0 Gew.-% enthalten sind.

Ferner können als Komplexbildner Stoffe eingesetzt werden, die Schwermetalle komplexieren. Geeignete Schwermetallkomplexbildner sind beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder Nitrilotriessigsäure (NTA) in Form der freien Säuren oder als Alkalimetallsalze und Derivate der voranstehenden sowie Alkalimetallsalze von anionischen Polyelektrolyten wie Polymaleaten und Polysulfonaten.

Weitere geeignete Komplexbildner sind niedermolekulare Hydroxycarbonsäuren wie Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure oder Gluconsäure bzw. deren Salze, wobei Citronensäure oder Natriumcitrat besonders bevorzugt sind.

Die Modifikation der Oberfläche der Partikel kann beispielsweise durch einfaches Verrühren einer Suspension der Partikel mit dem Komplexbildner erfolgen; dieser zieht während des Verrührens auf die Oberfläche der Partikel auf.

Für den Fachmann ist es offensichtlich, daß nicht die gesamte Menge an Komplexbildner, die in die Mittel eingearbeitet werden sollen, auf die nanoskaligen Partikel aufgebracht werden muß. Es ist auch möglich, diese Verbindungen ganz oder teilweise unmittelbar einzuarbeiten.

Eine weitere Steigerung der Benetzbarkeit läßt sich auch durch den Zusatz von Hydrophilierungsmittel erreichen. Beispiele für derartige Hydrophilierungsmittel sind ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycolether, sofern sie mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Hydrophilierungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Di-isopropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether-Alkohole, insbesondere C₁-C₄-Alkanole, Glykole, Polyethylenglykole, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht zwischen 100 und 100 000, insbesondere zwischen 200 und 10 000, und Polyole, wie Sorbitol und Mannitol, sowie bei Raumtemperatur flüssiges Polyethylenglykol, Carbonsäureester, Polyvinylalkohole, Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymere sowie beliebige Gemische der voranstehenden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in flüssiger bis gelförmiger oder auch in fester Form vorliegen.

Liegen die Mittel in flüssiger bis gelförmiger Form vor, so handelt es sich in der Regel um wäßrige Zubereitungen, die ggf. noch weitere, mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel sowie Verdickungsmittel enthalten. Zu den mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln zählen z. B. die oben als Hydrophilierungsmittel genannten Verbindungen. Die Herstellung von flüssigen bis gelförmigen Zubereitungen kann kontinuierlich oder batchweise durch einfaches Vermischen der Bestandteile, ggf. bei erhöhter Temperatur erfolgen.

Zur Einstellung der Viskosität können einer flüssigen erfindungsgemäßen Zusammensetzung ein oder mehrere Verdickungssysteme zugesetzt werden. Die Viskosität der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter RVD-VII bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) gemessen werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 100 bis 5000 mPas. Bevorzugte Zusammensetzungen haben Viskositäten von 200 bis 4000 mPas, wobei Werte zwischen 400 und 2000 mPas besonders bevorzugt sind.

Geeignete Verdicker sind üblicherweise polymere Verbindungen. Diese auch Quell(ungs)mittel genannten, meist organischen hochmolekularen Stoffe, die Flüssigkeiten aufsaugen, dabei aufquellen und schließlich in zähflüssige echte oder kolloide Lösungen übergehen, stammen aus den Gruppen der natürlichen Polymere, der abgewandelten natürlichen Polymere und der vollsynthetischen Polymere.

Aus der Natur stammende Polymere, die als Verdickungsmittel Verwendung finden, sind beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Xanthan, Gelatine und Casein. Abgewandelte Naturstoffe stammen vor allem aus der Gruppe der modifizierten Stärken und Cellulosen; beispielhaft seien hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt.

Darüber hinaus können auch tensidische Verdicker eingesetzt werden, z. B. Alkylpolyglycoside, wie C₈₋₁₀-Alkylpolyglucosid (APG® 220, Hersteller: Cognis Deutschland GmbH) ; C₁₂₋₁₄-Alkylpolyglucosid (APG® 600, Hersteller: Cognis Deutschland GmbH).

Zu den in fester Form vorliegenden Mittel zählen z. B. Pulver, Kompaktate, wie Granulate und Formkörper (Tabletten). Die einzelnen Formen können nach aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt werden, wie durch Sprühtrocknung, Granulation und Verpressen.

Die erfindungsgemäß enthaltenen Tenside sind vorzugsweise ausgewählt aus nichtionischen, anionischen, amphoteren und kationischen Tensiden sowie deren beliebigen Gemische.

Die Tenside liegen vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 35 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO bis 7 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch

nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Hierbei können Blockcopolymere mit EO-PO-Blockeinheiten bzw. PO-EO-Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymere bzw. PO-EO-PO-Copolymere. Selbstverständlich sind auch gemischt alkoxylierte Niotenside einsetzbar, in denen EO- und PO-Einheiten nicht blockweise sondern statistisch verteilt sind. Solche Produkte sind durch gleichzeitige Einwirkung von Ethylen- und Propylenoxid auf Fettalkohole erhältlich.

Besonders bevorzugte Beispiele nichtionische Tenside, die ein gutes Ablaufverhalten den Wasser auf harten Oberflächen bewirken sind die Fettalkoholpolyethylenglycolether, Fettalkoholpolyethylen/polypropylenglycolether und Mischether. die ggf. endgruppeverschlossen sein können.

Beispiele für Fettalkoholpolyethylenglycolether sind solche mit der Formel (I)



in der R^1 für eine linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und $n1$ für Zahlen von 1 bis 5 steht.

Die genannten Stoffe stellen bekannte Handelsprodukte dar. Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 2 bzw. 4 Mol Ethylenoxid an technischen $C_{12/14}$ -Kokosfettalkohol (Dehydol[®] LS-2 bzw. LS-4, Cognis Deutschland GmbH) oder Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 4 Mol Ethylenoxid an $C_{14/15}$ -Oxoalkohole (Dobanol[®]45-4, Fa. Shell). Die Produkte können eine konventionelle oder auch eingeeengte Homolgenverteilung aufweisen.

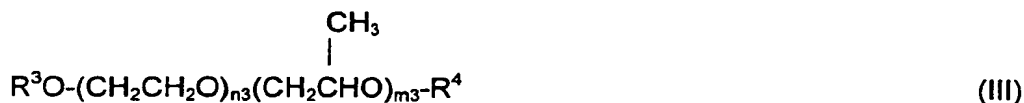
Unter Fettalkoholpolyethylen/polypropylenglycolethern sind nichtionische Tenside der Formel (II) zu verstehen,



in der R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, n_2 für Zahlen von 1 bis 0 und m_2 für Zahlen von 1 bis 4 steht.

Auch diese Stoffe stellen bekannte Handelsprodukte dar. Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 5 Mol Ethylenoxid und 4 Mol Propylenoxid an technischen $C_{12/14}$ -Kokosfettalkohol (Dehydol[®]LS-54, Cognis Deutschland GmbH), oder 6,4 Mol Ethylenoxid und 1,2 Mol Propylenoxid an technischen $C_{10/14}$ -Kokosfettalkohol (Dehydol[®]LS-980, Fa. Cognis Deutschland GmbH).

Unter Mischethern sind endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyglycolether mit der Formel (III) zu verstehen



in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, n_3 für Zahlen von 1 bis 10, m_3 für 0 oder Zahlen von 1 bis 4 und R^4 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest steht.

Typische Beispiele sind Mischether der Formel (III), in der R^3 für einen technischen $C_{12/14}$ -Kokosalkylrest, n_3 für 5 bzw. 10, m_3 für 0 und R^4 für eine Butylgruppe steht (Dehypon[®]LS-54 bzw. LS-104, Cognis Deutschland GmbH). Die Verwendung von butyl- bzw. benzylgruppenverschlossenen Mischethern ist aus anwendungstechnischen Gründen besonders bevorzugt.

Unter Hydroxyalkylpolyethylenglykolethern versteht man Verbindungen mit der allgemeinen Formel (IV)



in der R^5 für Wasserstoff oder einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen,
 R^6 für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen,
 R^7 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen und
 n_4 für eine Zahl von 7 bis 30

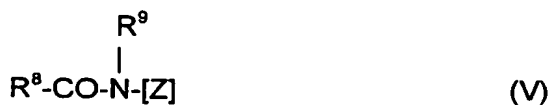
stehen, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der in R^5 und R^7 enthaltenen C-Atome 6 bis 16 beträgt.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside, die insbesondere in festen Mitteln eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

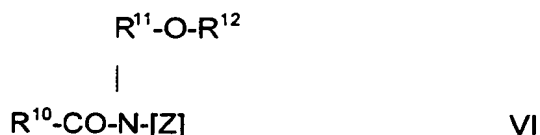
Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel V,



in der R^8CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^9 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um

bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel VI,



in der R^{10} für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^{11} für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^{12} für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation

gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbestern sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12} - C_{16} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte

Sulfosuccinate enthalten C_{8-18} -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht, die insbesondere in pulverförmigen Mitteln und bei höheren pH-Werten eingesetzt werden. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten „Spacer“ voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden.

Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate.

Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Mitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethiconé bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylamidopropyltrimethylamin, sind ebenfalls einsetzbar und zeichnen sich durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucoquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen- auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt

der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P.

Als weitere bevorzugt eingesetzte und besonders geeignete Zeolithe sind Zeolithe vom Faujasit-Typ zu nennen. Zusammen mit den Zeolithen X und Y gehört das Mineral Faujasit zu den Faujasit-Typen innerhalb der Zeolith-Strukturgruppe 4, die durch die Doppelsechsring-Untereinheit D6R gekennzeichnet ist (Vergleiche Donald W. Breck: „Zeolite Molecular Sieves“, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92). Zur Zeolith-Strukturgruppe 4 zählen neben den genannten Faujasit-Typen noch die Mineralien Chabazit und Gmelinit sowie die synthetischen Zeolithe R (Chabazit-Typ), S (Gmelinit-Typ), L und ZK-5. Die beiden letztgenannten synthetischen Zeolithe haben keine mineralischen Analoga.

Zeolithe vom Faujasit-Typ sind aus β -Käfigen aufgebaut, die tetrahedral über D6R-Untereinheiten verknüpft sind, wobei die β -Käfige ähnlich den Kohlenstoffatomen im Diamanten angeordnet sind. Das dreidimensionale Netzwerk der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zeolithe vom Faujasit-Typ weist Poren von 2,2 und 7,4 Å auf, die Elementarzelle enthält darüberhinaus 8 Kavitäten mit ca. 13 Å Durchmesser und läßt sich durch die Formel $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264 \text{ H}_2\text{O}$ beschreiben. Das Netzwerk des Zeolith X enthält dabei ein Hohlraumvolumen von ungefähr 50%, bezogen auf den dehydratisierten Kristall, was den größten Leerraum aller bekannten Zeolithe darstellt (Zeolith Y: ca. 48% Hohlraumvolumen, Faujasit: ca. 47% Hohlraumvolumen). (Alle Daten aus: Donald W. Breck: „Zeolite Molecular Sieves“, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seiten 145, 176, 177).

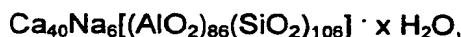
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff „Zeolith vom Faujasit-Typ“, alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden. Neben dem Zeolith X sind erfindungsgemäß also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen erfindungsgemäß einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist.

Auch Mischungen oder Cokristallisate von Zeolithen des Faujasit-Typs mit anderen Zeolithen, die nicht zwingend der Zeolith-Strukturgruppe 4 angehören müssen, sind erfindungsgemäß einsetzbar, wobei die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens

besonders deutlich zu Tage treten, wenn mindestens 50 Gew.-% der Zeolithe vom Faujasit-Typ sind.

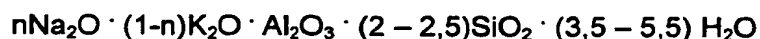
Die Aluminiumsilikate, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind kommerziell erhältlich, und die Methoden zu ihrer Darstellung sind in Standardmonographien beschrieben.

Beispiele für kommerziell erhältliche Zeolithe vom X-Typ können durch die folgenden Formeln beschrieben werden:



in denen x Werte zwischen 0 und 276 annehmen kann und die Porengrößen von 8,0 bis 8,4 Å aufweisen.

Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX[®] vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode:

Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das

Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

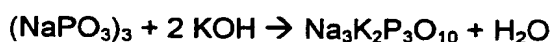
Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73\text{--}76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend $19\text{--}20\% \text{ P}_2\text{O}_5$) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend $39\text{--}40\% \text{ P}_2\text{O}_5$) eine Dichte von $2,536 \text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815\text{--}1,836 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $>200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° $10,4$ beträgt.

Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in

Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{--O}]_n\text{--Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung (> 23% P_2O_5 , 25% K_2O) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard

eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Es handelt sich hierbei größtenteils um dieselben Verbindungen, die bereits oben aufgeführt werden, wie Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltenen Substanzen aufweisen, wie Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, anorganische Salze, Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotupe, Silikonöle, Soil-release-Verbindungen, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, UV-Absorber oder deren Gemische.

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Oxidasen, Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Xylanasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Alcalase®, Esperase® und/oder Savinase®, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®, Cellulasen wie Celluzyme® und oder Carezame®. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldungen WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Tensidmischungen vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat, Natriumperboratmonohydrat und das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Persulfate und Mischsalze mit Persulfaten, wie die unter der Handelsbezeichnung CAROAT® erhältlichen Salze, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Diperdodecandisäure oder Phthaloiminopersäuren wie Phthaliminopercapronsäure. Vorzugsweise werden organische Persäuren, Alkaliperborate und/oder Alkalipercarbonate, in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-% eingesetzt.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter, und insbesondere bei der Wäschevorbehandlung eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2

bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glycolurile, insbesondere 1,3,4,6-Tetraacetylglycoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere *n*-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (*n*- bzw. iso-NOBS), acylierte Hydroxycarbonsäuren, wie Triethyl-O-acetylcitrat (TEOC), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Isatosäureanhydrid und/oder Bernsteinsäureanhydrid, Carbonsäureamide, wie N-Methyldiacetamid, Glycolid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglycoldiacetat, Isopropenylacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin bzw. Gluconolacton, Triazol bzw. Triazolderivate und/oder teilchenförmige Caprolactame und/oder Caprolactamderivate, bevorzugt N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam und N-Acetylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO-A-94/27970, WO-A-94/28102, WO-A-94/28103, WO-A-95/00626, WO-A-95/14759 und WO-A-95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO-A-95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Ebenso können Nitrilderivate wie Cyanopyridine, Nitrilquats, z. B. N-Alkylammoniumacetonitrile, und/oder Cyanamidderivate eingesetzt werden. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Natrium-4-(octanoyloxy)-benzolsulfonat, *n*-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (*n*- bzw. iso-NOBS), Undecenoyloxybenzolsulfonat (UDOBS), Natrium-dodecanoyloxybenzolsulfonat (DOBS), Decanoyloxybenzoesäure (DOBA, OBC 10) und/oder Dodecanoyloxybenzolsulfonat (OBS 12), sowie N-Methylmorpholinum-acetonitril

(MMA). Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, enthalten.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren geeignet, wobei solche Verbindungen bevorzugt eingesetzt werden, die in der DE 197 09 284 A1 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel eignen sich sowohl zum Reinigen von harten Oberflächen einschließlich Geschirr sowie zum Waschen von Textilien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Mittel zum Reinigen von harten Oberflächen, enthaltend Tenside und Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm.

Reinigen von harten Oberflächen im Sinne der vorliegenden Erfindung schließt das Reinigen aller im Haushalt und im gewerblichen Bereich vorkommenden Flächen einschließlich Fußböden, Wand- und Schrankflächen sowie Fenster ein. Ebenso ist auch das Reinigen von Geschirr mit umfaßt. Zum Reinigungsvorgang zählen auch Schritte zur Vor- und Nachbehandlung, wie ein Spülvorgang.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes Mittel zum Reinigen von harten Oberflächen 0,1 bis 20 Gew.-% Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm, 3 bis 45 Gew.-% Tenside, bis zu 10 Gew.-% organisches Lösungsmittel (Hydrophilierungsmittel), ggf. Komplexbildner und Wasser.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält ein Mittel zum Reinigen von harten Oberflächen, insbesondere zum Reinigen von Glas, 0,1 bis 20 Gew.-% Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm, bis zu 20 Gew.-% wasserlösliche organische

Lösungsmittel, vorzugsweise Ethanol oder Propanol, bis 10 Gew.-% zu organische Lösungsmittel, vorzugsweise Glykolether, 0,1 bis 3 Gew.-% nichtionische Tenside, 0,1 bis 3 Gew.-% anionische Tenside, bis zu 2 Gew.-% Alkalisierungsmittel, vorzugsweise Ammoniak oder Amine, ggf. Duftstoffe und Wasser.

Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Textilwaschmittel, enthaltend Tenside und Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm.

Die Textilwaschmittel können in Abhängigkeit von ihrer speziellen Rezeptur zur Wäschevorbehandlung, zum Waschen und zur Nachbehandlung, d.h. als Weichspüler, etc. eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes Textilwaschmittel, das in fester Form vorliegt, 0,1 bis 35 Gew.-% Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm, 2,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% anionisches Tensid, 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid, 30 Gew.-% bis 55 Gew.-% wasserunlöslichen anorganischen Builder, bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% Bleichmittel, bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-% Bleichaktivator und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat, -sulfat und/oder -silikat, sowie bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 1,2 Gew.-% Enzym.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes Textilwaschmittel, das in flüssiger Form vorliegt, 0,1 bis 32 Gew.-% Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% anionische Tenside, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% nichtionische Tenside, bis zu 18 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 16 Gew.-% Seife, 0,5 Gew.-%, bis 20 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% wasserunlöslichen anorganischen Builder, und bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% Wasser und/oder wassermischbares Lösungsmittel, Enzym sowie bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% Enzymstabilisatorsystem.

Beispiele

Beispiel 1: Glasreiniger

A. Glasreinigerformulierungen mit den in Tabelle 1 dargestellten Komponenten wurden durch Vermischen der einzelnen Bestandteile hergestellt.

Tests:

A. Behandlung der Glasscheibe

Die Formulierungen wurden auf eine Glasscheibe aufgerieben und mit Schmutzwasser (Dispersion aus Wasser und einem Standard-Teppichschmutz) besprüht. Der Test wurde im Vergleich mit einer unbehandelten Glasscheibe und einer Formulierung ohne Nanopartikel durchgeführt.

Ergebnis:

Die mit Nanopartikeln behandelte Oberfläche zeigte einen gleichmäßig ablaufenden Schmutzwasserfilm. Auf der unbehandelten Oberfläche bildeten sich große Tropfen, auf der mit dem Glasreiniger polierten Oberfläche verblieben ebenfalls Tropfen. Nach dem Antrocknen wurden die drei Glasscheiben erneut verglichen. Auf der mit Nanopartikeln behandelten Oberfläche zeigten sich keine Verunreinigungen, während man auf den anderen Oberflächen deutliche Schmutzrückstände als tropfenförmige Flecken erkennen konnte.

B. Methylenblau-Test:

Brauchwasser wurde mit Methylenblau angefärbt und auf wie in A vorbereitet Glasscheiben appliziert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 1

[illegible]

C. Antifogging-Test

Eine wie in A mit der erfindungsgemäßen Formulierung behandelte Glasoberfläche und eine unbehandelte Glasoberfläche wurden über Wasserdampf gehalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

	Beispiel							
Test-Methode	1	2	3	4	5	6	7	8
Methylenblau-Test	3	3	1	2	1	2	2	2
Antifogging-Test	6	6	1	1	1	1	1	1

Bewertungskriterien:**Methylenblau-Test und Langzeit-Test:**

- 1 = geschlossener Wasserfilm ohne Kantenflucht
- 2 = geschlossener Wasserfilm mit leichter Kantenflucht
- 3 = kein Hydrophilie-Effekt

Antifogging-Test

- 1 = kein Beschlagen der Scheiben
- 6 = vollkommenes Beschlagen der Scheiben

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß beim Methylenblau-Test sich auf den erfindungsgemäß behandelten Glasscheiben ein geschlossener Wasserfilm auf der Oberfläche bildete, während bei Vergleichsmustern (Beispiele 1 und 2) neben einer ausgeprägten Kantenflucht auch ein Tropfenmuster zu erkennen war. Beim Antifogging-Test ließ sich im Vergleich zu der unbehandelten Glasplatte kein Beschlagen der Glasscheibe erkennen.

Insgesamt zeigen die erfindungsgemäßen Formulierungen, die Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm enthalten, bessere Benetzungseigenschaften als die Formulierungen ohne derartige Partikel.

Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltend Tenside und gegebenenfalls weitere übliche Inhaltsstoffe, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm enthält.
2. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Partikel eine Teilchengröße von 5 bis 250 nm aufweisen.
3. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Partikel ausgewählt sind aus beliebigen Fällungskieselsäuren, Aerogelen, Xerogelen, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Böhmit ($\text{Al}(\text{O})\text{OH}$), ZrO_2 , ZnO , CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 , TiN , Hydroxylapatit, Bentonite, Hektorit, $\text{SiO}_2\cdot\text{CeO}_2$, SnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\text{SnO}_2$, NgAl_2O_4 , HfO_2 , Solen, wie SiO_2 -Solen, Al_2O_3 -Solen oder TiO_2 -Solen, sowie Gemischen der voranstehenden.
4. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Mittel 0,01 bis 35 Gew.-% der Partikel, bezogen auf das fertige Mittel, enthalten.
5. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Oberflächen der Partikel modifiziert werden mit Komplexbildnern ausgewählt aus den Phosphonaten, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotri(methylenphosphonsäure), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) sowie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBS-AM), die zumeist in Form ihrer Ammonium- oder Alkalimetallsalze vorliegen, Schwermetallkomplexbildnern, wie Ethylendiamintetraessigsäure oder Nitrilotriessigsäure in Form der freien Säuren oder als Alkalimetallsalze, deren Derivaten, Alkalimetallsalzen von anionischen Polyelektrolyten wie Polymaleaten und Polysulfonaten, sowie niedermolekularen Hydroxycarbonsäuren, wie Citronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure oder Gluconsäure bzw. deren Salzen.

6. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Hydrophilierungsmittel ausgewählt aus der Gruppe aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykoethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykoethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Diisopropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylenglykol-t-butylether-Alkohole, insbesondere C₁-C₄-Alkanole, Glykole und Polyole sowie bei Raumtemperatur flüssiges Polyethylenglykol, Carbonsäureester und beliebigen Gemischen der voranstehenden enthält.
7. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie in flüssiger bis gelförmiger oder in fester Form, insbesondere als Pulver oder Kompaktate, wie Tabletten, vorliegen.
8. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Tenside ausgewählt sind aus den nichionischen, anionischen, amphoteren und kationischen Tensiden sowie deren beliebige Gemische.
9. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** Gerüststoffe ausgewählt aus der Gruppe der Zeolithe, Silikate, Carbonate, organischen Builder und Cobuilder und Phosphate enthalten sind.
10. Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, anorganische Salze, Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotupe, Silikonöle, Soil-release-Verbindungen, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien,

Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, UV-Absorber oder deren Gemische enthalten sind.

11. Mittel zum Reinigen von harten Oberflächen, enthaltend Tenside und Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm.
12. Textilwaschmittel, enthaltend Tenside und Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/10393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/00 C11D3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 968 445 A (AHMED FAHIM U ET AL) 6 November 1990 (1990-11-06) claim 1; examples ---	1-4, 7-11
X	FR 2 729 673 A (RHONE POULENC CHIMIE) 26 July 1996 (1996-07-26) claims 1,5; examples ---	1-4, 7, 10, 12
X	US 5 364 550 A (MANZO ROBERT P ET AL) 15 November 1994 (1994-11-15) claims; examples ---	1, 4, 6-10, 12
X	EP 0 407 187 A (UNILEVER) 9 January 1991 (1991-01-09) page 4, line 5 - line 33; claims; examples --- -/--	1-4, 7-9, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 March 2001

Date of mailing of the international search report

14/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/10393

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 814 592 A (BOUTIQUE JEAN-POL ET AL) 29 September 1998 (1998-09-29) claims ----	1-4, 7-10,12
X	US 3 956 162 A (LAUTENBERGER WILLIAM JACOB) 11 May 1976 (1976-05-11) column 1, line 8 - line 12; claims ----	1,2,6-8, 12
X	JP 08 151597 A (LION CORP) 11 June 1996 (1996-06-11) examples ----	1-4,6-8, 11,12
P,A	WO 99 61244 A (NANOGRAM CORP) 2 December 1999 (1999-12-02) page 19, line 32 -page 20, line 17; claim 1 -----	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/10393

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4968445 A	06-11-1990	AT 240688 A,B	15-08-1993
		AU 2274688 A	06-04-1989
		AU 616206 B	24-10-1991
		AU 2446888 A	04-05-1989
		BE 1002929 A	27-08-1991
		BR 8805014 A	09-05-1989
		CA 1318214 A	25-05-1993
		CA 1317846 A	18-05-1993
		CH 677931 A	15-07-1991
		DE 3833378 A	03-05-1989
		DK 545188 A	30-03-1989
		DK 605388 A	01-05-1989
		EP 0314050 A	03-05-1989
		ES 2010379 A	01-11-1989
		FI 884463 A	30-03-1989
		FI 884992 A	01-05-1989
		FR 2621046 A	31-03-1989
		GB 2210382 A,B	07-06-1989
		GR 88100646 A,B	22-06-1989
		IL 87842 A	25-05-1992
		IL 88168 A	25-05-1992
		IT 1224540 B	04-10-1990
		JP 1132696 A	25-05-1989
		JP 1163300 A	27-06-1989
		LU 87356 A	06-04-1989
		MX 169908 B	30-07-1993
		MX 169812 B	27-07-1993
		NL 8802359 A	17-04-1989
		NO 884301 A,B,	30-03-1989
		NO 884828 A	02-05-1989
		NZ 226289 A	26-09-1990
		NZ 226711 A	26-02-1991
		PT 88598 A,B	01-10-1988
		PT 88884 B	29-01-1993
		SE 8803411 A	30-03-1989
		US 4970016 A	13-11-1990
		US 5089161 A	18-02-1992
		US 5219486 A	15-06-1993
		US 5232621 A	03-08-1993
		ZA 8807068 A	30-05-1990
		ZA 8808076 A	27-06-1990
		BR 8805624 A	18-07-1989
FR 2729673 A	26-07-1996	AU 4543796 A	14-08-1996
		WO 9623051 A	01-08-1996
US 5364550 A	15-11-1994	CA 2111392 A	17-06-1994
EP 0407187 A	09-01-1991	AU 637383 B	27-05-1993
		AU 5874490 A	10-01-1991
		CA 2020647 A	08-01-1991
		JP 3074498 A	29-03-1991
		ZA 9005321 A	25-03-1992
US 5814592 A	29-09-1998	BR 9710813 A	17-08-1999
		CA 2258545 A	08-01-1998
		EP 0907715 A	14-04-1999
		JP 11514029 T	30-11-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/10393

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5814592 A		WO 9800517 A	08-01-1998
US 3956162 A	11-05-1976	CA 1023636 A	03-01-1978
		DE 2428032 A	02-01-1975
		FR 2233396 A	10-01-1975
		GB 1459342 A	22-12-1976
		JP 991278 C	27-03-1980
		JP 50036507 A	05-04-1975
		JP 54027002 B	07-09-1979
JP 08151597 A	11-06-1996	NONE	
WO 9961244 A	02-12-1999	NONE	

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10393

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D17/00 C11D3/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 968 445 A (AHMED FAHIM U ET AL) 6. November 1990 (1990-11-06) Anspruch 1; Beispiele ---	1-4,7-11
X	FR 2 729 673 A (RHONE POULENC CHIMIE) 26. Juli 1996 (1996-07-26) Ansprüche 1,5; Beispiele ---	1-4,7, 10,12
X	US 5 364 550 A (MANZO ROBERT P ET AL) 15. November 1994 (1994-11-15) Ansprüche; Beispiele ---	1,4, 6-10,12
X	EP 0 407 187 A (UNILEVER) 9. Januar 1991 (1991-01-09) Seite 4, Zeile 5 - Zeile 33; Ansprüche; Beispiele ---	1-4,7-9, 11

	-/--	

X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

X Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

*L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

*O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

*T) Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. März 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/03/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 814 592 A (BOUTIQUE JEAN-POL ET AL) 29. September 1998 (1998-09-29) Ansprüche ---	1-4, 7-10,12
X	US 3 956 162 A (LAUTENBERGER WILLIAM JACOB) 11. Mai 1976 (1976-05-11) Spalte 1, Zeile 8 - Zeile 12; Ansprüche ---	1,2,6-8, 12
X	JP 08 151597 A (LION CORP) 11. Juni 1996 (1996-06-11) Beispiele ---	1-4,6-8, 11,12
P,A	WO 99 61244 A (NANOGRAM CORP) 2. Dezember 1999 (1999-12-02) Seite 19, Zeile 32 -Seite 20, Zeile 17; Anspruch 1 -----	1-4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10393

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4968445 A	06-11-1990	AT 240688 A,B	15-08-1993
		AU 2274688 A	06-04-1989
		AU 616206 B	24-10-1991
		AU 2446888 A	04-05-1989
		BE 1002929 A	27-08-1991
		BR 8805014 A	09-05-1989
		CA 1318214 A	25-05-1993
		CA 1317846 A	18-05-1993
		CH 677931 A	15-07-1991
		DE 3833378 A	03-05-1989
		DK 545188 A	30-03-1989
		DK 605388 A	01-05-1989
		EP 0314050 A	03-05-1989
		ES 2010379 A	01-11-1989
		FI 884463 A	30-03-1989
		FI 884992 A	01-05-1989
		FR 2621046 A	31-03-1989
		GB 2210382 A,B	07-06-1989
		GR 88100646 A,B	22-06-1989
		IL 87842 A	25-05-1992
		IL 88168 A	25-05-1992
		IT 1224540 B	04-10-1990
		JP 1132696 A	25-05-1989
		JP 1163300 A	27-06-1989
		LU 87356 A	06-04-1989
		MX 169908 B	30-07-1993
		MX 169812 B	27-07-1993
		NL 8802359 A	17-04-1989
		NO 884301 A,B,	30-03-1989
		NO 884828 A	02-05-1989
		NZ 226289 A	26-09-1990
		NZ 226711 A	26-02-1991
		PT 88598 A,B	01-10-1988
		PT 88884 B	29-01-1993
		SE 8803411 A	30-03-1989
		US 4970016 A	13-11-1990
		US 5089161 A	18-02-1992
		US 5219486 A	15-06-1993
		US 5232621 A	03-08-1993
		ZA 8807068 A	30-05-1990
		ZA 8808076 A	27-06-1990
		BR 8805624 A	18-07-1989
FR 2729673 A	26-07-1996	AU 4543796 A	14-08-1996
		WO 9623051 A	01-08-1996
US 5364550 A	15-11-1994	CA 2111392 A	17-06-1994
EP 0407187 A	09-01-1991	AU 637383 B	27-05-1993
		AU 5874490 A	10-01-1991
		CA 2020647 A	08-01-1991
		JP 3074498 A	29-03-1991
		ZA 9005321 A	25-03-1992
US 5814592 A	29-09-1998	BR 9710813 A	17-08-1999
		CA 2258545 A	08-01-1998
		EP 0907715 A	14-04-1999
		JP 11514029 T	30-11-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10393

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5814592 A		WO 9800517 A	08-01-1998
US 3956162 A	11-05-1976	CA 1023636 A	03-01-1978
		DE 2428032 A	02-01-1975
		FR 2233396 A	10-01-1975
		GB 1459342 A	22-12-1976
		JP 991278 C	27-03-1980
		JP 50036507 A	05-04-1975
		JP 54027002 B	07-09-1979
JP 08151597 A	11-06-1996	KEINE	
WO 9961244 A	02-12-1999	KEINE	